文章编号:1000-4939(2023)02-0320-14

锂离子电池多尺度断裂的研究进展

胡必胜,赵莹

(同济大学航空航天与力学学院,200092 上海)

摘 要:锂离子电池的断裂会影响电池结构的完整性。颗粒水平的断裂和电极水平的断裂都已被证明会对电池的电化学性能和安全性能产生极大的不良影响。研究断裂机理对预防电池的断裂有着重要的意义。因此,本研究总结了近年来针对不同类型电极材料的断裂机理的相关研究,并阐述电极材料的断裂与电池老化之间的密切关系,探讨颗粒水平和电极水平上发生的断裂及其对电化学性能的影响。本研究工作可为力学断裂和电池性能之间的关联提供更深刻的理解,进而促进高稳定性、高安全性锂离子电池的设计发展。

关键词:锂离子电池;断裂;电池老化

中图分类号:TU45 **文献标志码**:A **DOI**:10.11776/j.issn.1000-4939.2023.02.010

Research progress on multi-scale fracture of lithium-ion batteries

HU Bisheng,ZHAO Ying

(School of Aerospace and Mechanics,Tongji University,200093 Shanghai,China)

Abstract:The fracture of lithium-ion battery affects the integrity of battery structure. Both particle-and electrode-level fracture have been proved to have significant negative impacts on the electrochemical and safety performance of the battery. It is of great importance to explore the fracture mechanism to prevent battery fracture. This paper summarizes the fracture mechanism of different types of electrode materials and explain the close relationship between the fracture of electrode materials and battery aging. The effects of fracture at particle- and electrode-level on electrochemical performance are discussed. This review provides a deep understanding of the relationship between the mechanical fracture and electrochemical performance of the lithium-ion battery,this prornoting the development of more reliable batteries with higher safety.

Key words:lithium-ion battery;fracture;battery aging

随着电动汽车和手持电子产品需求的不断增长,市场对可充电电池的性能提出了更高的要求。相对于传统二次电池如铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池等,锂离子电池具有开路电压高、循环寿命长、能量密度高、自放电率低、无记忆性等优点;而相对于新型电池如全固态电池、钠离子电池、镁离子电池等,锂离子电池技术相对更成熟,因此,锂离子电池被认为是现阶段应用最广泛的储能方案[1-3]。受益

收稿日期:2022-11-08 **修回日期**:2023-01-01
基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(No. 12102305);上海市科学技术委员会“扬帆计划”资助项目(No. 20YF1452300)
通信作者:赵莹,研究员。E-mail:19531@tongji.edu.cn
引用格式:胡必胜,赵莹. 锂离子电池多尺度断裂的研究进展[J]. 应用力学学报,2023,40(2):320-333.
HU Bisheng,ZHAO Ying. Research progress on multi-scale fracture of lithium-ion batteries[J]. Chinese journal of applied mechanics,2023,40(2):320-333.

于全球节能减排趋势及欧盟达成碳排放协议，我国新能源汽车特别是电动汽车销量呈爆发式增长，动力锂离子电池是新能源汽车产业的重要组成部分，市场需求快速增长。据工信部《新能源汽车产业发展规划(2021—2035 年)》公开征求意见稿，到 2025 年新能源汽车销量占比需要提升至 25%。此时，国内新能源汽车销量将至少达到 700 万辆[4]。伴随着中国政府对于新能源汽车整体及其生态链的大力支持，中国锂电行业发展前景广阔。

传统的锂离子电池的基本单元，主要由集流体、负极活性层、隔膜和正极活性层组成，如图 1(a)所示。集流体的作用是汇集电流形成电子通路。隔膜的作用是隔绝正负极以防止接触而发生短路，同时它还是一种防止电池过热的保护性结构，其材料多为多孔高聚物。电极的活性层一般都是多孔颗粒复合材料[5-6]，其包含有活性颗粒、导电剂、黏结剂以及孔隙。其中，活性颗粒用以储存或释放锂离子，黏结剂主要起到维持电极结构稳定的作用，而导电剂一般是炭黑，主要作用是增强活性层内导电性。将活性颗粒、黏结剂和导电剂混合后涂于集流体表面并辊压干燥，最终制得多孔颗粒复合材料电极[7]。

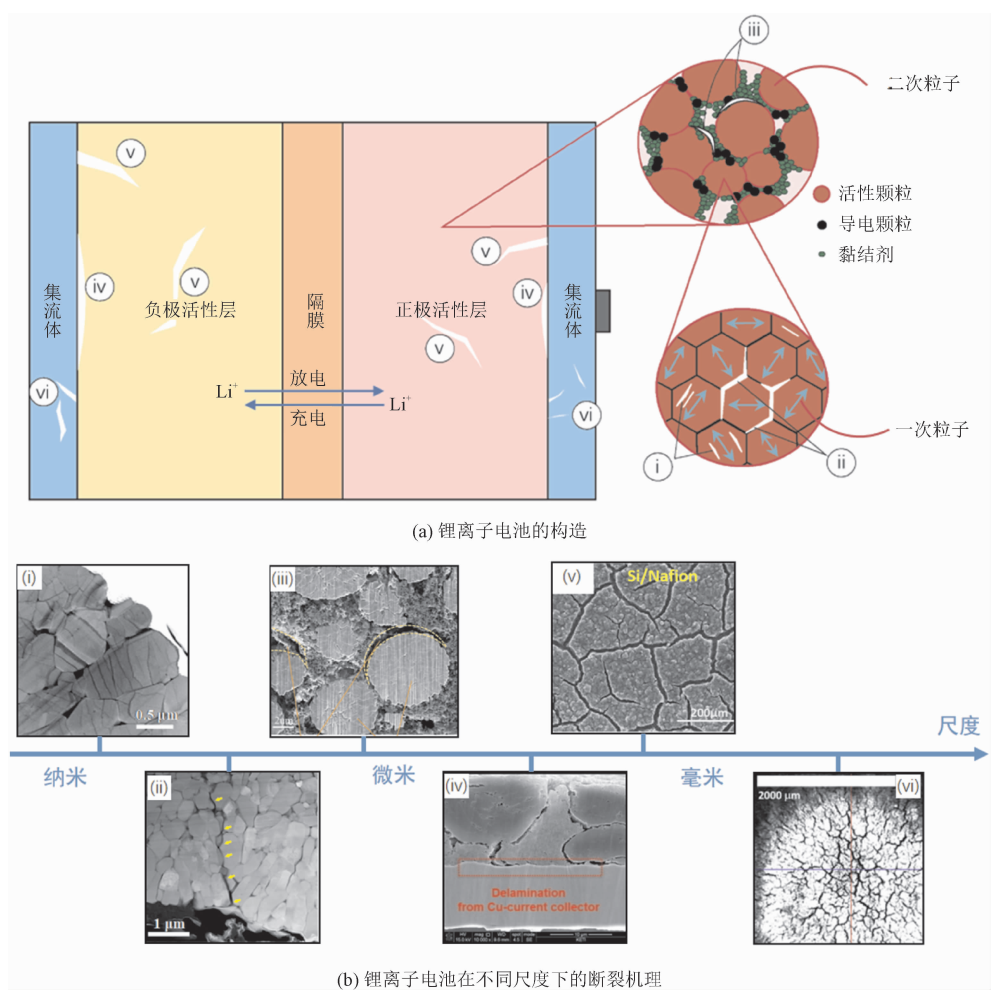


图 1　锂离子电池的构造及其在不同尺度下的断裂机理[8-12]

Fig. 1　Structure of lithium-ion batteries and its fracture mechanism at different scales[8-12]

放电时，锂离子在负极活性颗粒中脱出，在锂电池内部穿过隔膜，从负极迁移到正极，嵌入正极活性颗粒，电子则由集流体汇集，通过外电路，从负极移动到正极，释放电能；充电时，锂离子在锂电池内部从正极迁移到负极，电子通过外电路从正极移动到负极，储存能量。在充放电过程中，锂离子的嵌入和脱出伴随着活性材料的晶格尺寸的变化，而不均匀的晶格尺寸变化会诱导应力的发生，使电池电极在不同层级界面上产生力学损伤，如(i)活性颗粒晶内断裂[8]、(ii)活性颗粒晶间断裂[8]、(iii)活性颗粒与黏结剂脱黏[9]、(iv)活性层与集流体界面分层[10]、(v)活性层内部开裂[11]、(vi)集流体断裂[12]等(如

图 1b 所示)。活性颗粒的断裂可使部分活性材料缺失,直接导致电池容量衰减;而各界面上裂纹的发生引起锂离子扩散通路变长,使内阻增大,直接损害电池电化学性能。在不断的充放电循环中,裂纹不断累积扩展,使电池老化。因此,在影响锂电池劣化失效的诸多因素中,充放电条件下电池的力学损伤是其最重要的因素之一[13]。

虽然对锂电池断裂机理的研究是延长电池使用寿命的重要手段,但是,现阶段对于电池的断裂机理认识还不足。一方面,锂电池的断裂可能发生在锂电池充放电过程中的各个微宏观尺度上,涉及到电化学与力学深度耦合,如何对这些裂纹的产生和发展进行合理力学机理解释仍然并不明朗;另一方面,在电池不同层级、不同时间产生的裂纹对于电池的哪些电化学性能有影响,影响多大,是否可通过对其机械性能的优化解决电池电化学性能劣化等问题也亟待进一步研究。本研究将致力于从这两个角度出发,调研本领域的最新进展。在本领域已存在一些优秀的综述文章。LI 等[14]综述了电池材料中观察到的断裂行为,对电极颗粒层面断裂进行了比较详细的研究。ZHAO 等[15]在粒子、电极和电池水平 3 个不同的尺度上,对锂电池的耦合力电化学行为建模的方法进行全面的概述。张俊乾等[16]综述了近年来关于锂电池电极断裂的实验、理论和数值研究进展。但是这些综述在对影响电池断裂的因素没有在不同尺度下进行比较全面概括,本研究将致力于这方面的总结归纳。

本研究将首先重点介绍电极活性层中各层级的断裂机理。将以颗粒层级(纳米至微米)到复合电极层级(微米至毫米)顺序依次总结正负极中活性颗粒的断裂、颗粒与黏结剂的脱黏、以及复合电极的断裂行为的机理模型,解释电极材料断裂与电池老化之间的密切联系。然后,总结电池集流体的断裂及集流体-活性层界面上的断裂机理模型。

1 电极活性层的断裂

电极活性层具有多孔结构,主要由活性颗粒、黏结剂及导电剂组成,多孔结构内充盈着电解液,其主要成分为有机溶剂。由于电化学反应的发生需要电子、锂离子及活性材料的共同参与,为保障电池的正常工作,必须保证电极内各固体组分良好接触,且整个多孔结构能完全浸润在电解液中,以确保良好的电子与离子通路,并使电化学反应的发生可控。充放电时,锂离子在电解液中主要通过扩散(由锂离子浓度梯度驱动)及迁移(由电场驱动)传输,而电子在导电剂中传输,两者在活性颗粒表面发生氧化/还原反应,反应后的锂(以离子态或者原子态)嵌入活性颗粒或者从活性颗粒中脱出。受到锂离子嵌入脱出的影响,电极颗粒内部会在充放电时产生不均匀浓度场,诱导应力发生,当电流过大时,扩散诱导的应力会使电极颗粒表面或者内部出现裂纹,导致电极颗粒碎裂。在此基础上,电极材料的大变形[17]、塑性[18]、相变[19]、各向异性[20]等特性均会对电极的电化学行为产生很大的影响。而且,颗粒的尺寸变化不仅会产生集中应力导致颗粒内部的断裂,还会导致颗粒与电极其它组分(黏结剂、导电剂)的脱黏,甚至会造成宏观层面的电极活性层的开裂。这些现象均会影响电池的电化学性能。一般而言,正极材料循环后机械损伤更大,其对电池的内阻的影响更明显。如图 2(a)所示,利用循环后的正极组成的电池比初始状态的电池内阻增加了一倍,而利用循环后的负极组成的电池比初始状态的电池内阻仅增加 25%。主要是因为负极材料通常为石墨,循环时变形较小,受断裂影响较弱。但是正极材料无论是传统锂电池正极颗粒材料(如钴酸锂、锰酸锂等)或三元材料(如镍锰钴、镍铝钴等),循环时变形较大,受断裂影响较强。当然,随着硅负极得到越来越多的重视,探究负极的机械性能劣化对电池的电化学性能的影响也变得越来越重要。

电极材料的断裂与电池的老化存在密切的关系,主要体现在以下两个方面。一方面是断裂引起的电池容量的减少。断裂会产生新的活性物质表面,这些活性物质一旦与电解液接触,就会导致连续反应同时会生成沉淀物沉积在活性材料表面。而反应需要消耗锂离子,这直接导致了电池容量的下降。这种沉淀物一般为电子绝缘体、锂离子的优良导体,可以阻止副反应的进一步发生,称为固体电解质界面膜(solid-electrolyte-interphase,SEI)。但是这种界面膜一般具有比较小的断裂韧性,在不断的充放电过程中,随着电极颗粒的体积变化,SEI 不断剥离又重新产生,加速了电解液的消耗,降低了电池的循环效率。另一方面是断裂引起的阻抗的增加。同时顺畅的电子通路和离子通路是电池安全工作的前提。而裂纹的生成使电子通路和离子通路变长,更严重时(如活性颗粒与黏结剂脱黏[9]、活性层与集流体

的分层[10])会直接阻碍电子通路。并且由于 SEI 的导电性能不佳,这也会进一步的提高电池的阻抗。因此,研究电极活性层内材料的断裂机制,对于理解电池的电化学劣化有着举足轻重的作用。事实上,早期对锂电池电化力耦合的研究也主要围绕对电极材料机械性能劣化的研究。本节将按照尺度从小到大的顺序,首先从颗粒层级介绍正极及负极颗粒的断裂机理及其对电池电化学的影响,然后总结颗粒与黏结剂之间的脱黏模型,最后将从电极层级介绍复合电极中的断裂行为及其对电池老化的影响。

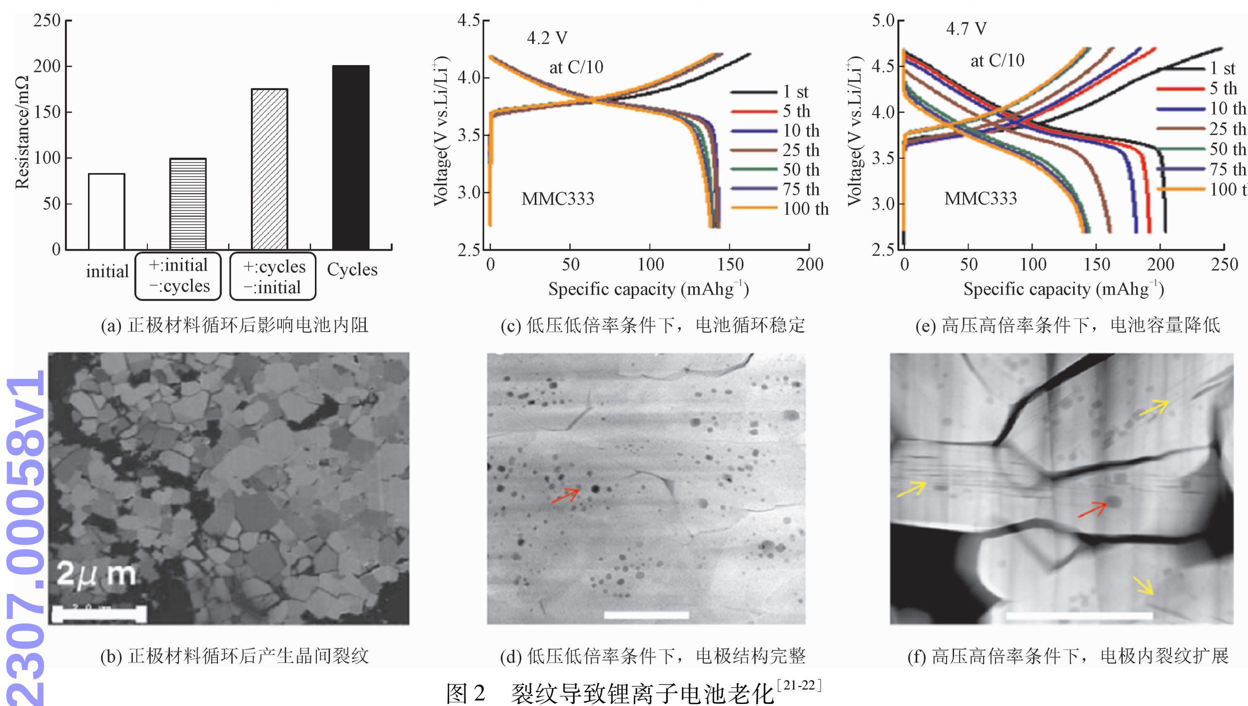


图 2　裂纹导致锂离子电池老化[21-22]

Fig. 2　lithium-ion battery aging caused by fractures[21-22]

1.1　正极颗粒断裂

早期的研究中,正极(也称阴极)颗粒大多被视为均质且各向同性材料,而内部产生的应力是由于颗粒内部锂离子的浓度梯度导致的[15]。充放电过程中,锂离子在电极颗粒内部进行固相扩散,使锂离子在颗粒内产生浓度梯度,由于锂离子的嵌入/脱出伴随着化学应变的变化,浓度梯度的存在会导致应变失配,诱导应力发生。一般而言,对于球形颗粒,嵌锂时,外层锂离子浓度高,化学应变大,导致内层受拉,外层受压,颗粒内部容易产生裂纹;反之,(从平衡态)脱锂时,外层锂离子浓度低,化学应变小,导致内层受压,外层受拉,颗粒表面容易产生裂纹。因此,影响浓度梯度的各项因素均可间接影响正极颗粒内部的应力分布,从而影响颗粒的断裂及疲劳破坏。计算表明,颗粒尺寸过大[23-24]、充放电倍率过高[25]是颗粒断裂的主要原因。BHANDAKKAR 等[26]利用内聚力模型预估了圆柱形电极周期性裂纹萌生的临界电极尺寸。研究证明,颗粒纳米化可有效减小应力,避免颗粒产生裂纹。除此之外,将颗粒制备成核壳结构,或者在颗粒外添加涂层都被认为是提高颗粒机械稳定性,避免颗粒裂纹的有效手段[27]。

初始缺陷对于应力分布以及裂纹扩展的影响也不可忽视。WOODFORD 等[28]在球形颗粒表面引入半圆形初始裂纹,计算了初始缺陷大小对于裂纹扩展的影响。计算表明,由于裂纹尖端应力场对锂离子浓度梯度大小十分敏感,因此小尺寸的初始缺陷反倒更容易在充放电中越容易导致颗粒的不稳定开裂,对电池性能产生潜在的影响更大。ZHU 等[29]在椭球形颗粒中心引入初始缺陷,并采用扩展有限元方法评估了电流密度、颗粒尺寸和颗粒长径比对裂纹萌生的影响。研究证明,正极材料的断裂存在尺寸依赖性,在给定颗粒大小的前提下,存在着一个安全缺陷尺寸,在安全尺寸内,裂纹不会扩展。除此之外,电流密度、颗粒尺寸和颗粒纵横比对缺陷生长也有一定影响。较大的电流密度和颗粒尺寸促进了缺陷的扩展,当颗粒长径比为 1.5∶1时,缺陷断裂最严重。这些结论大多数基于裂纹尖端的应力场的分布计算,但是对于裂纹后续的动态扩展并没有研究。

近年来,随着相场法的发展,利用相场法模拟颗粒中裂纹的扩展路径的研究也逐渐被推广,ZHAO 等[30-31]利用相场断裂法研究了正极材料中裂纹分叉的现象,AI 等[32]利用相场断裂法研究了电极颗粒在循环充放电的情况下颗粒疲劳裂纹扩展的现象。研究表明,电流大小对于后续的裂纹扩展也有不可忽视的影响。

虽然将正极颗粒看作均质材料可简单定性解释粒径、电流与裂纹的关系,所揭示的力学失效机理也基本适用于传统锂电池材料(如钴酸锂 $LiCoO_2$、锰酸锂 $LiMnO_2$ 等),但是随着表征技术的发展,实验发现,将颗粒视为均质材料的结论并不完全适用于以三元材料(如镍锰钴 $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$、镍铝钴 $LiNi_{1-x-y}Al_xCo_yO_2$ 等)为代表的新一代锂电池高性能正极材料的劣化机制。如图 1 所示,为了提高电池能量密度,商用锂电池电极多使用一次粒子(单晶粒子)形成密集填充的二次粒子(多晶粒子)。一次粒子由于自身晶体结构与嵌锂方式等原因,在脱嵌锂过程中在三个晶轴方向上化学应变有较大差异[33],因此易产生晶间裂纹,其开裂原理与电极颗粒的微观结构有密切关系。与传统正极材料相比,三元材料在脱嵌锂时体积变形更大,其单晶在三个晶轴上的化学变形差异更为明显,因此,二次粒子在高倍率充放电过程中由于一次粒子之间应变失配更容易产生晶间裂纹或晶内裂纹(如图 1 所示的断裂机理 i 和 ii)[34]。而这些与微观结构相关的裂纹是直接导致电池电化学性能劣化的原因之一,如图 2(c)~2(f)所示。

基于考虑上述微观结构的仿真结果证明,截止电压的高低及充电倍率的大小对层状正极材料的晶间裂纹影响较大。MAO 等[35]发现,相对于低电压,高截止电压会显著提高三元正极 $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$(NCM)颗粒内部氧化态的非均匀化程度,加剧晶间裂纹的发生。KIM 等[36]利用扫描电镜获得了磷酸铁锂($LiFePO_4$)阴极的 3D 微观结构并研究了放电过程中电极的应力并发现,电极的最大应力随放电速率的增大及温度的升高而增大。传统正极材料如钴酸锂颗粒中也被发现有裂纹的发生[36]。WOODFORD 等[28]推导了单个电极颗粒的断裂力学失效准则,并通过锰酸锂($Li_xMn_2O_4$)恒流充电模型系统证明了其实用性。断裂力学预测了一个临界充电速率,超过临界速率,活性颗粒就会断裂;并且临界速率随颗粒尺寸的增大而减小。为减小因为一次粒子之间应变失配导致的应力集中,CHANG 等[37]以树根的多层次组织结构为灵感,设计出新型的二次粒子形貌,可有效减小应力,避免裂纹的发生。KIM 等[38]在一次粒子外进行涂层,也能降低颗粒中的应力水平,提高其高温充放电循环下的机械稳定性。

与晶间裂纹不同,晶内裂纹的产生与位错、相变等材料缺陷关系更为显著。磷酸铁锂为典型相变材料,对于其单晶颗粒,由于相变的存在,裂纹将在 bc 面发生[39]。基于相变的计算也表明,磷酸铁锂嵌锂时相变会在相界面上产生极大的应变失配,从而导致应力集中而破坏[40]。除此之外,对于三元 NCM 材料,在高压条件下,裂纹也可从一次粒子晶内位错等缺陷的位置开始向外扩展[19]。与晶间裂纹相比,晶内裂纹尺寸较小,但密度却高得多,因此,它们可以产生更多暴露在电解质中的新表面。

以上理论分析一般建立在颗粒表面均匀嵌锂的模型上,但是,在电极活性层内,锂离子在电解质中的扩散是不均匀的,因此颗粒表面嵌锂的通量密度也是不均匀的,从而导致粒子因不均匀变形而开裂。XU 等[41]利用 X 射线断层扫描获得了 NCM 电极的三维微结构,并对其进行了耦合模拟。结果表明,离隔膜越近,电极内部的应力越大。WU 等[42]用同样的方法获得了 NCM 阴极的模型,并发现,部分颗粒由于与电化学网络物理隔离,无法参与电化学反应,因此在充放电过程中始终保持无应力状态。这些研究结果均证明正极颗粒的位置对其内部应力分布的影响。

1.2 负极颗粒断裂

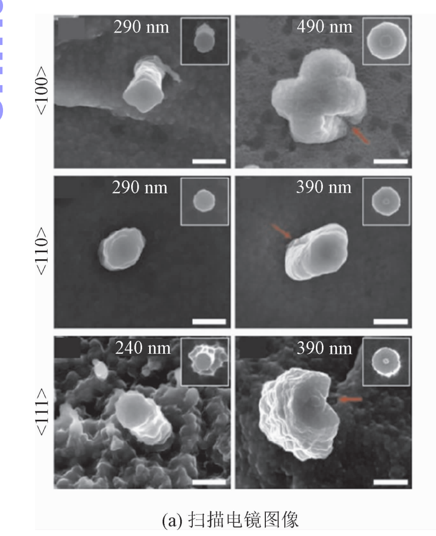
锂离子电池负极(也称阳极)材料的储锂机制可以分为嵌入型、合金型和转换型。嵌入型负极材料以石墨为代表,锂离子仅仅在石墨电极中嵌入、脱出,因此并不会影响石墨的晶体结构。这也是石墨电极有着超强的可循环性的原因。石墨负极产生断裂的主要原因是锂离子的嵌入或脱出而引起的体积变化导致的应力增加。相对正极材料而言,石墨材料在充放电中变形更小,也更不容易对电池的整体性能产生较大影响,如图 2(a)所示。JONES 等[43]利用数字图像相关技术(DIC)测量了电化学循环过程中石墨负极中产生的应变。实验结果表明,在电化学循环过程中,石墨负极体积膨胀 1.41%,收缩 1.33%。石墨由于结构稳定,产生的裂纹也相对较少而被广泛用作锂电池的负极材料。合金型负极材料以硅

基、锗基等材料为代表,因为其超高的理论容量而引起人们的关注。例如硅(Si)具有4 200 $mAhg^{-1}$的理论容量(是石墨的11 倍)。与嵌入式的石墨电极不同,合金元素是靠与锂离子发生化学法应而捕获锂离子的,并且每个合金元素都可以捕捉多个锂离子。如在硅的锂化中,随着锂化过程的推进,纯 Si 依次转化为 LiSi、$Li_{12}Si_7$、Li_7Si_3、$Li_{13}Si_4$、$Li_{22}Si_5$[44]。这使得硅电极材料有着石墨电极不可比拟的超高容量,但也使得硅在完全锂化后体积膨胀近 300%。而且,这些材料在充放电时往往会发生相变,进一步促使裂纹发生[33]。转换型负极裂纹产生的原因是负极充放电过程中的结构重组和体积变化。其储锂方式是氧化锂的形成和分解以及纳米金属颗粒的还原和氧化。与嵌入型负极相比,转换型负极体积变化大,氧化还原电位高,循环稳定性差,因此其应用不如嵌入型电极广泛。如网状结构的 Fe_2O_3 阳极,第一次放电后网状结构变为分散在纳米颗粒基体中的纳米板,第一次充电后又回到网状结构并出现裂纹[45]。

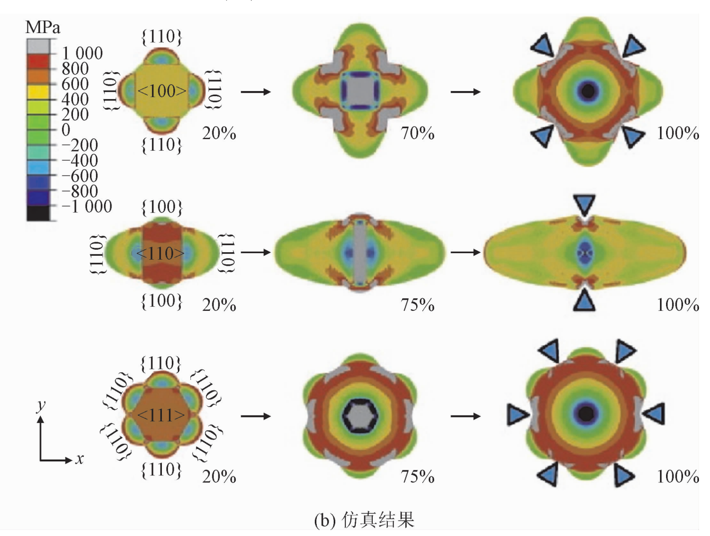
由于硅作为负极的超高容量以及其丰富的储量,一直被广泛认为是接替石墨最有希望的电极材料。但是其不稳定的机械性能一直阻碍了硅电极的商业化进程[46]。接下来我们以硅负极为例来探究影响负极裂纹的相关因素。

晶体硅(c-Si)在第一次锂化时伴随着相变,变为无定形硅(a-Si)形态,之后,除特殊情况外[44,47],一般会保持无定形硅态进行之后充放电的循环。因此,晶体硅颗粒第一次充电时由于相变的影响,会产生较大应力,导致颗粒碎裂[48];而以无定形硅形态进行充放电时,颗粒的机械稳定性会大大提高。虽然一般无定形态的硅普遍被认为锂化时只存在一个相,但是最近的实验研究表明,a-Si 锂化时也会存在相变的现象,而在相界面上应力也是导致其裂纹的重要原因[49]。为减小因相变及大变形在硅颗粒中产生的集中应力,从而提高电池的循环次数,LI 等[50]提出控制硅电极的锂化区间,将硅进行部分锂化的策略。但是在这种策略下,WEN 等[51]发现,当上截断电压较低时,会产生一种“假死”的现象,此时电池容量急速降低,但是通过一次彻底的去锂化,可以“重启”电池,恢复容量。“假死”现象的出现与非对称的硅相变有关,但是其具体原理尚需进一步的实验与理论验证。

对于纳米形态的晶体硅,其断裂部位与其颗粒形态及生长取向有关。对于球形 c-Si 颗粒,裂纹从颗粒表面开始[52-53]。对于 c-Si 纳米柱,如图 3 所示,不同晶体取向的纳米硅柱具有不同的断裂位置[54]。扫描电镜图像显示了纳米硅柱在 10 mV 下经过 10 h 的锂化后的断裂位置。对于晶体取向为 <100> 的纳米柱,裂纹在 <100> 面之间的四角处萌生,形成十字形,而对于晶体取向为 <110> 和 <111> 的纳米柱,裂纹形成椭球形和花瓣形,如图 3(a)所示。计算结果得到的裂纹起裂位置与实验结果一致,如图 3(b)所示。



(a) 扫描电镜图像



(b) 仿真结果

图 3　不同取向纳米晶体硅柱充锂时的各向异性变形及首选断裂位置的扫描电镜图像及仿真结果[54]

Fig. 3　SEM images and simulation results of anisotropic deformation and preferred fracture location of nanocrystal silicon columns with different orientations during lithium charging[54]

除晶体结构以外,与正极颗粒类似,负极颗粒断裂也与充放电倍率和颗粒大小有关。由于硅在充放电时塑性变形较大,因此相对于正极颗粒,在计算硅颗粒中的应力时应充分考虑硅的塑性与大变形的影

响[55]。计算证明,提高锂化速率与增大颗粒尺寸会使颗粒内部应力更大[56]。相对应的,受到硅扩散速率、弹性模量等材料性质的影响,充放电时其表面产生的应力诱发的过电势比正极颗粒大若干数量级,与实验结果相符。考虑塑性变形时,ZHAO 等[52]通过计算表明,由于硅的屈服应力小,硅的塑性变形可有效防止裂纹的发生。同时,HOVINGTON 等[57]观察到当硅颗粒较小(直径 $d < 2$ μm)时可以避免断裂。

SEI 膜在充放电过程中的不断生长和破坏也是负极颗粒断裂的重要原因。在锂电池首次充放电过程中,电极材料与电解液在固液相界面上发生反应,形成一层覆盖于电极材料表面的钝化层(SEI)。虽然 SEI 膜普遍认为在负极生成,但最近的研究表明,正极确实也有类似的膜生成,只是其对电池的影响要远远小于负极表面的 SEI 膜[58]。SEI 膜可以在电解液中稳定存在,是电子绝缘体却是锂离子的优良导体。并且 SEI 膜可以隔绝电解液与电极材料的接触,避免电极材料与电解液的二次反应。因而大大提高了电极的循环性能和使用寿命。并且 ALI 等[59]的研究显示,随着 SEI 层的生长,活性颗粒内部的拉应力转变为压应力,降低了颗粒断裂的概率。一旦 SEI 层断裂,由于 SEI 约束被移除,颗粒断裂就更有可能发生。研究强调 SEI 层的稳定性是很重要的,因为它有助于缓解电化学性能的衰退和降低机械失效的概率。

巨大的体积膨胀率是硅负极实际运用的难题之一。到目前为止,已经针对硅开发了多种设计策略。用纳米硅作为电极活性材料是减少体积膨胀,延长使用寿命的有效方法。纳米硅主要包括零维纳米硅(如纳米微球)、一维纳米硅(如纳米管、纳米线等)、二维纳米硅(如纳米薄膜)、三维纳米硅(如多孔硅)等。纳米硅颗粒具有比表面积大、尺寸小、锂离子扩散距离短、电子输运快等优点,在锂化后可以缓解表面环向张力,防止出现明显的开裂。但纳米结构内部空隙较大,虽然有助于容纳硅显著的体积变化,但这种灵活性通常是以降低机械稳定性为代价的。HARO 等[60]介绍了一种用纳米颗粒合成的特殊柱状薄膜纳米结构,称为拱形结构。这个名字借用了土木工程中多拱结构的定义。具有拱形结构的硅阳极表现出较高的机械稳定性,同时具有良好的电化学性能,解决了硅阳极商业化的两个主要挑战。针对硅低电导率的缺点,当前主流做法是将硅纳米材料与导电性能良好的材料复合作为锂离子电池的负极。PENG 等[61]设计并构建了一种独特的硅/碳负极材料。其中纳米硅嵌入在掺杂了氮的 3D 多孔碳结构(p-NC)中,并在其外缠绕了导电碳纳米管。由于这种多孔的设计,p-NC 结构有足够的空间容纳充放电过程中硅产生的体积变化。并且包裹着的碳纳米管也可以确保硅纳米颗粒与电子的接触。JIA 等[62]的研究也同样证明了该结构的优越性。ZHANG 等[63]开发了一种用于硅电极的类皮肤共价封装的设计策略。这种类皮肤的结合方式在硅和碳之间建立了一个紧密的接触,从而实现了电子和离子从硅到硅的快速传输。更重要的是,通过对界面形貌的观察和对化学成分的分析证明,这种类皮肤的结合极大地改善了硅与电解液的接触界面,使其在循环时保持稳定。

1.3 颗粒间基体的的断裂

颗粒间的基体主要由黏结剂组成。黏结剂是锂离子电池中一种重要的辅助材料,用量占正负极活性物质的 5% ~8%[64],它主要起到骨架作用,将离散的活性颗粒与电池内各组分连接起来,并对其进行机械支撑。因此,其黏结性对锂离子电池的正常工作和最终性能都有着很大的影响,尤其对高性能的活性材料来说更为重要,因为高性能活性材料在锂化过程中往往伴随着更大的体积变形[65]。目前,用于液态锂离子电池的黏结剂主要是有机氟聚合物,其主要成分是聚偏氟乙烯(PVDF)包括偏氟乙烯的均聚物、共聚物及其他改性物。在锂离子电池工作过程中,黏结剂起着至关重要的作用,它们确保了颗粒和集流体之间紧密的接触,并且能够承受和缓冲活性材料一定的体积变化[66]。LIU 等[67]利用聚焦离子束显微镜(FIB-SEM)技术重构了 NMC 正极内颗粒、掺杂炭黑的黏结剂以及孔洞真实 3D 形貌,并对循环前与循环后的微观结构进行了分析。分析表明,循环后的黏结剂与活性颗粒脱黏,直接影响了电极的导电性。

黏结剂的断裂主要是与活性颗粒充放电过程中由于嵌锂/脱锂导致的体积变化有关。随着颗粒的膨胀与收缩,黏结剂内部可能由于应力集中而破坏,或者在黏结剂与颗粒界面上脱黏,如图 4(a)所示[68]。基于分子动力学的内聚力模型计算表明,一般而言,界面处的强度弱于黏结剂内部,因此断裂更可能发生在颗粒/黏结剂界面处。而且,由于界面的

剪切强度远小于拉伸强度，在界面上更容易发生滑移型裂纹，如图 4(b)所示[69]。随着颗粒尺寸和充放电倍率的减小，界面处的脱黏发生几率提高。这与颗粒内部的断裂发生规律正好相反：颗粒内部的断裂则更容易随着颗粒尺寸和充放电倍率的增大而发生[70]。对于界面脱黏，界面处的应力主要来自于锂插层过程中颗粒相对于黏结剂的膨胀。随着充电速率的降低，锂离子就有足够的时间在颗粒内部深入扩散，颗粒内部的浓度也更加均匀。因此，在较低的充电速率下，插层锂离子的总量较大，导致界面处的体积膨胀和应变较大。随着颗粒尺寸的增大，锂离子可以填充的空间越来越大，从而导致体积膨胀的变小。因此，在低充电速率下，颗粒尺寸越小，体积膨胀越大，界面应力越大，更容易发生界面断裂。颗粒形貌、黏结剂与颗粒黏结角度对界面脱黏也有很大影响。对于会产生相变的活性颗粒，颗粒形貌会直接影响锂离子在电极颗粒内的分部，从而影响界面上的应力分布，导致黏结剂在不同部位脱黏，如图 4(c)所示[71]。随着黏结剂尺寸的增加，黏结剂与颗粒接触的角度的减小，容易引起黏结剂边缘的应力集中，增加了黏结剂脱黏的可能性[72]。若黏结剂本身具有较高的弹性模量，在活性颗粒膨胀时会提供较高的刚度，导致严重的应力集中现象。因此，电池设计要充分考虑黏结剂的力学响应。优异的黏结剂应具有低模量、低屈服强度、合适的延展性，并应避免强加工硬化的力学响应[73]。

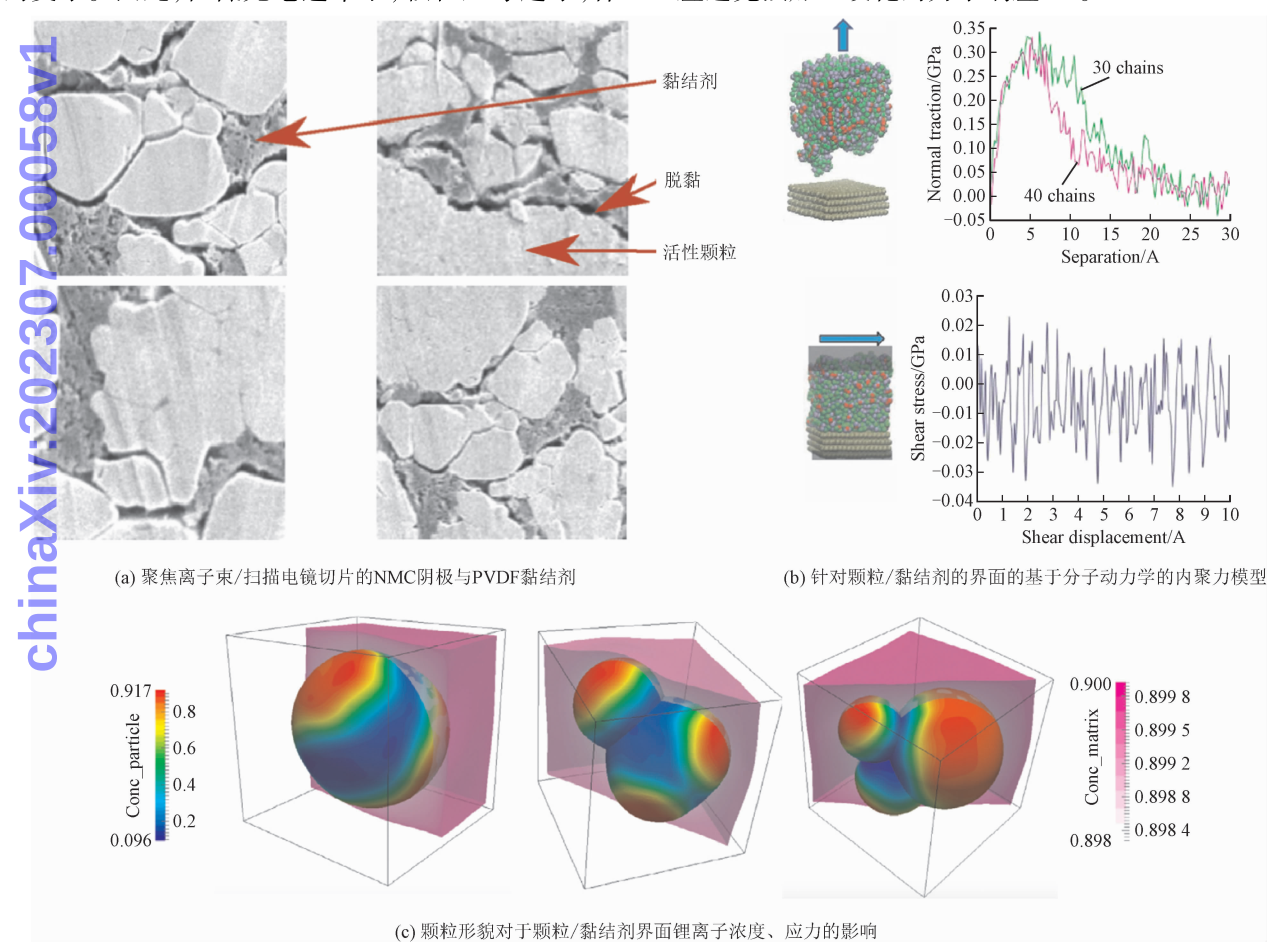


图 4　黏结剂的断裂[68-69,71]

Fig. 4　Fracture of binder[68-69,71]

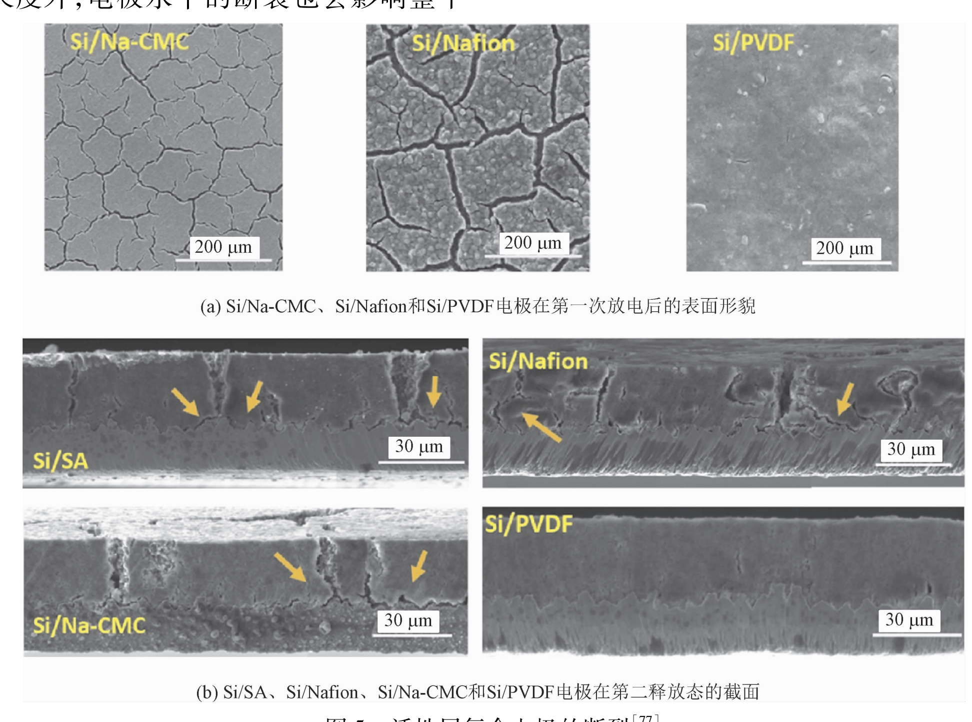
除黏结剂外，基体中的炭黑对于电池的电化学性能也有很大的影响。颗粒间黏结剂与炭黑的混合物为电池的充放电提供了电子通路，而两者比例对电池电化学性能影响较大。若炭黑过少，导电性能弱，电池内阻大。反之，若黏结剂过少，黏结剂与炭黑混合物黏性差，会在不断充放电过程中，导致黏结剂内裂纹扩展，阻碍电子通路，降低黏结剂的导电性。研究表明，经过 160 次循环机械加载，PVDF 与炭黑黏结剂的导电性下降了 45% ~75%。而由其组成的钴酸锂阴极的有效导电性也相应降低了 30% ~40%[74]。由此看来，在循环过程中，提高活性颗粒与黏结剂之间的黏结强度可以更好地保持充

放电效率。LIU 等[7]研究了黏结剂与炭黑比例对于其混合物的长程导电性的影响。他们发现,提高黏结剂比例,增加混合物的黏结强度,可以提高电池在高倍率充放电条件下的长程导电性,降低电池的内阻。除此之外,还应考虑黏结剂过多对于锂离子扩散速率的影响。ZHENG 等[75]研究表明,PVDF 的离子阻碍效应与乙炔炭黑(AB)电子导通效应之间对于电极整体导电性的影响存在一定的竞争机制,因此合理的 PVDF/AB 比例的选择对于电极的电化学性能的提升有至关重要的作用。

1.4　复合电极活性层的断裂

除微观尺度外,电极水平的断裂也会影响整个电池的性能[76]。但由于其断裂机理一般处于微观尺度,因此,仅仅模拟电极水平的模型较少,大多数模型集中在跨尺度模型。

活性层的断裂很容易观察和测试,因此可以作为电池降解的一个重要指标。复合电极活性层的断裂形态如图 5 所示[77]。由于活性层的厚度远小于其长度和宽度,导致沿厚度方向的应力并不显著。也就是说,由面内应力诱发的面内裂纹是活动层中发生断裂的主要形式。而这个应力产生是由颗粒层级上活性颗粒变形导致的。因此,在研究活性层尺度的断裂时需要考虑颗粒尺度的力学行为。



(a) Si/Na-CMC、Si/Nafion和Si/PVDF电极在第一次放电后的表面形貌

(b) Si/SA、Si/Nafion、Si/Na-CMC和Si/PVDF电极在第二释放态的截面

图 5　活性层复合电极的断裂[77]

Fig. 5　Fracture of active layer of composite electrode[77]

2　集流体断裂

集流体不仅为电化学反应提供电子通道,同时也是电池结构强度的重要组成部分。在锂离子电池中,铝片和铜片分别作为正极和负极的主要集流材料。当电池受到意外冲击荷载时,如果集流体在结构上发生破坏,会导致导电电极直接接触,从而发生短路和热失控[78]。用于锂离子电池的主要集流材料易受环境的影响:铝易发生点蚀,铜易发生环境致裂。铝作为正极的衬底,由于工作电压高,在很多情况下容易腐蚀,而铜只有在水污染和锂-铜接触的情况下才会发生这种降解[79]。

WANG 等[12]对铜箔的断裂进行了观察,透射 X 射线图像清楚地显示(见图 6a 和 6b),在石墨层之间已经形成了一个大的裂缝网络。在扫描电镜(SEM)中,同样的样品只显示了孔环空周围的少量损伤(见图 6c),没有发现裂缝网络。当电池被机械滥用时,铜集电流箔会发生大面积脆性断裂。这种断裂在某种程度上是隐藏的,因为活性层发生了塑性变形,将材料黏合在一起,所以在光学和电子显微镜下无法看到铜箔上的裂缝。在电循环过程中,铝集流体发生了局部腐蚀。在 PC: DEC 电解液中循环

40 次后，铝表面出现了大量小孔洞。在循环 150 次之后，每个腐蚀部位都被形成土墩或结节的腐蚀产物填充，如图 6(d)、(e)、(f)所示。这些表征表明土堆中同时含有 AlO 和 Al_2O_3。

(a) 铜箔低放大倍数X射线图　(b) 铜箔高放大倍数X射线图　(c) 铜箔扫描电镜图

(d) 电循环前裸露铝表面的照片　(e) 铝经过40次电循环后的表面照片　(f) 铝经过150次电循环后的表面照片

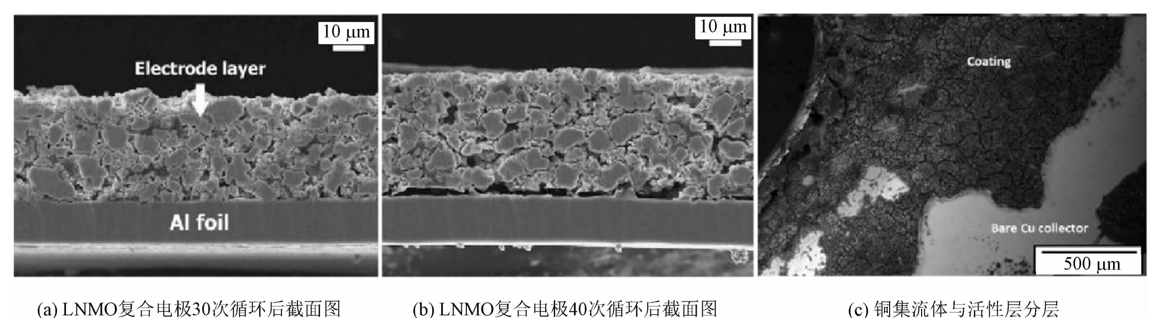
图 6　集流体的断裂[12,80]

Fig. 6　Fracture of current collector[12,80]

KIM 等[81]研究表明，采用适当修饰表面形貌的铜集流体可以显著提高锂电池的循环寿命。SA 等[82]的研究也证明铜箔过于平整和光洁的表面是导致集流体产生裂纹和脱落的主要原因。这可能与集流体的粗糙度可以增强活性材料与集流体之间的附着力有关。因此，目前来说将经过打磨或微观结构设计的铜片、铝片作为集流体是一个不错的选择。

3　集流体-活性层界面脱黏

除各组分内部裂纹外，各组分界面上的脱黏也是电池失效的一大原因。电极界面脱黏主要是由活性层与集流体之间的变形失配引起的。活性层在电化学循环过程中膨胀或收缩，集流体必须抵抗其变形，这会引起界面应力升高，最终导致界面脱黏[83]。由界面分层导致的活性粒子的电隔离是电池性能退化的重要原因。YOON 等[84]研究了高压 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电极在高温(60 ℃)下的失效机制。30 次循环后的截面图像表明，活性层仍然良好地附着在铝集流体上，并且电极成分(LNMO 和碳颗粒)彼此紧密接触。40 次循环后的图像显示复合活性层膨胀，在活性层与铝箔的界面处以及活性层内部出现了裂纹，如图 7(a)、(b)所示。



(a) LNMO复合电极30次循环后截面图　(b) LNMO复合电极40次循环后截面图　(c) 铜集流体与活性层分层

图 7　集流体与活性层界面脱黏[84-85]

Fig. 7　Interface debonding between current collector and active layer[84-85]

SENGUPTA 等[85]在实验中观测到界面分层导致活性材料从集流体上剥落,裸露出光秃的集流体,如图 7(c)所示。界面分层会引起活性层和集流体界面处以及活性颗粒与碳颗粒之间的接触损耗从而导致电极电阻增大。同时,由于电隔离,一些活性颗粒在充放电反应中不再活跃。

4 总 结

本研究就锂离子电池发生在颗粒水平上和电极水平上的断裂问题进行了综述。讨论了正负极颗粒的断裂、颗粒间基体的断裂、活性层的断裂、集流体的断裂和界面分层 6 种典型的电池断裂类型。解释了电极材料的断裂与电池老化之间的密切关系。主要体现在以下 2 个方面。①断裂会产生新的活性物质表面,新生成的活性物质与电解质接触,生成沉淀物沉积在活性材料表面。这会加速电解液的消耗,从而降低了电池的循环效率。②裂纹的生成直接使电子通路和离子通路变长,提高了电池的阻抗从而导致传导能力的减弱。在颗粒水平上,总结了颗粒大小、初始缺陷、截止电压、充电速率等对裂纹生成的影响。之后专门针对纳米硅制备电极活性材料的优化设计进行了简要的分析。在电极水平上,总结了活性层的断裂、集流体的断裂和界面分层的形成原因和典型形态。分析了以上 3 种电极水平的断裂对电池性能的影响。

锂电池电极材料的断裂与电化学性能的老化有着密不可分的关系。但是由于电池结构本身的复杂性,还无法对电池的断裂机理以及断裂与电池老化之间的联系做出精准的解释。因此,本人认为以下的 2 个方面会成为今后研究的重点问题。①锂电池的断裂可能发生在锂电池充放电过程中的各个微宏观尺度上,涉及到电化学与力学深度耦合,但是如何定量的表征这些裂纹,将微观的裂纹与宏观的电化学性能定量的联系起来还鲜有研究。②考虑电池颗粒微观结构,研究材料非均质的特性对裂纹开裂的影响,对正确理解高性能三元正极材料在高倍率充放电条件的力学劣化机制有重要意义。但是,完全纳入电极颗粒微观结构与力化耦合机制,针对锂电池电极晶间断裂的机理以及裂纹对电化学性能影响的理论研究并不充分。

总而言之,锂离子电池的断裂是很复杂的,它会涉及到不同层级之间的断裂。断裂会破坏电池结构的完整性,降低电池的电化学性能。因此从多个尺度去了解电池的断裂是非常有必要的。

参考文献:

[1] REDDY M V, MAUGER A, JULIEN C M, et al. Brief history of early Lithium-Battery development[J]. Materials, 2020, 13(8): 1884.

[2] ZENG X Q, LI M, ABD EL-HADY D, et al. Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles[J]. Advanced energy materials, 2019, 9(27): 1900161.

[3] CEDER G, HAUTIER G, JAIN A, et al. Recharging lithium battery research with first-principles methods[J]. MRS bulletin, 2011, 36(3): 185-191.

[4] 钟志发. 动力锂电池行业信贷风险研究[J]. 经济管理文摘, 2020(16): 13-14.
ZHONG Zhifa. Research on credit risk of power lithium battery industry[J]. Economy and management digest, 2020(16): 13-14(in Chinese).

[5] WEST K, JACOBSEN T, ATLUNG S. Modeling of porous insertion electrodes with liquid electrolyte[J]. Journal of the electrochemical society, 1982, 129(7): 1480.

[6] CHRISTENSEN J. Modeling diffusion-induced stress in li-ion cells with porous electrodes[J]. Journal of the electrochemical society, 2010, 157(3): A366.

[7] LIU G, ZHENG H, SIMENS A S, et al. Optimization of acetylene black conductive additive and pvdf composition for high-power rechargeable lithium-ion cells[J]. Journal of the electrochemical society, 2007, 154(12): A1129.

[8] LI J, FANG Q H, WU H, et al. Investigation into diffusion induced plastic deformation behavior in hollow lithium ion battery electrode revealed by analytical model and atomistic simulation[J]. Electrochimica acta, 2015, 178: 597-607.

[9] MA Y, MA J, CUI G L. Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries[J]. Energy storage materials, 2019, 20: 146-175.

[10] PFRANG A, KERSYS A, KRISTON A, et al. Long-term cycling induced jelly roll deformation in commercial 18650 cells[J]. Journal of power sources, 2018, 392: 168-175.

[11] VANPEENE V, KING A, MAIRE E, et al. In situ characterization of Si-based anodes by coupling synchrotron X-ray tomography and diffraction[J]. Nano energy, 2019, 56: 799-812.

[12] WANG H, WATKINS T R, SIMUNOVIC S, et al. Fragmentation of copper current collectors in Li-ion batteries during spherical indentation[J]. Journal of power sources, 2017, 364: 432-436.

[13] 王其钰, 王朔, 张杰男, 等. 锂离子电池失效分析概述[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(5): 1008-1025.

WANG Qiyu, WANG Shuo, ZHANG Jienan, et al. Overview of the failure analysis of lithium ion batteries[J]. Energy storage science and technology, 2017, 6(5): 1008-1025(in Chinese).

[14] LI P, ZHAO Y B, SHEN Y X, et al. Fracture behavior in battery materials[J]. Journal of physics: Energy, 2020, 2(2): 022002.

[15] ZHAO Y, STEIN P, BAI Y, et al. A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries[J]. Journal of power sources, 2019, 413: 259-283.

[16] 张俊乾, 吕浡, 宋亦诚. 锂离子电池电极材料的断裂现象及其研究进展[J]. 力学季刊, 2017, 38(1): 14-33.
ZHANG Junqian, LÜ Bo, SONG Yicheng. A review of fracture in lithium-ion battery electrodes[J]. Chinese quarterly of mechanics, 2017, 38(1): 14-33(in Chinese).

[17] CUI Z W, GAO F, QU J M. A finite deformation stress-dependent chemical potential and its applications to lithium ion batteries[J]. Journal of the mechanics and physics of solids, 2012, 60(7): 1280-1295.

[18] ZHAO K J, PHARR M, CAI S Q, et al. Large plastic deformation in high-capacity lithium-ion batteries caused by charge and discharge[J]. Journal of the American ceramic society, 2011, 94(S1): S226-S235.

[19] LIU Y J, LÜ P Y, MA J, et al. Stress fields in hollow core - shell spherical electrodes of lithium ion batteries[J]. Proceedings of the royal society a: Mathematical, physical and engineering sciences, 2014, 470(2172): 20140299.

[20] YANG H, FAN F F, LIANG W T, et al. A chemo-mechanical model of lithiation in silicon[J]. Journal of the mechanics and physics of solids, 2014, 70: 349-361.

[21] ITOU Y, UKYO Y. Performance of $LiNiCoO_2$ materials for advanced lithium-ion batteries[J]. Journal of power sources, 2005, 146(1/2): 39-44.

[22] YAN P F, ZHENG J M, GU M, et al. Intragranular cracking as a critical barrier for high-voltage usage of layer-structured cathode for lithium-ion batteries[J]. Nature communications, 2017, 8(1): 14101.

[23] JI L, GUO Z S, WU Y J. Computational and experimental observation of li-ion concentration distribution and diffusion-induced stress in porous battery electrodes[J]. Energy technology, 2017, 5(9): 1702-1711.

[24] CHEN D, KRAMER D, MÖNIG R. Chemomechanical fatigue of $LiMn_{1.95}Al_{0.05}O_4$ electrodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica acta, 2018, 259: 939-948.

[25] ZHAO K J, PHARR M, VLASSAK J J, et al. Fracture of electrodes in lithium-ion batteries caused by fast charging[J]. Journal of applied physics, 2010, 108(7): 073517.

[26] BHANDAKKAR T K, GAO H J. Cohesive modeling of crack nucleation in a cylindrical electrode under axisymmetric diffusion induced stresses[J]. International journal of solids and structures, 2011, 48(16/17): 2304-2309.

[27] TANG W Y, CHEN Z L, ZHAO Y. Assessment of optimization strategies for battery electrode-active particles based on chemomechanical analysis[J]. Journal of electrochemical energy conversion and storage, 2022, 19(4): 041001.

[28] WOODFORD W H, CHIANG Y M, CARTER W C. "Electrochemical shock" of intercalation electrodes: A fracture mechanics analysis[J]. Journal of the electrochemical society, 2010, 157(10): A1052.

[29] ZHU M, PARK J, SASTRY A M. Fracture analysis of the cathode in Li-ion batteries: A simulation study[J]. Journal of the electrochemical society, 2012, 159(4): A492.

[30] ZHAO Y, XU B X, STEIN P, et al. Phase-field study of electrochemical reactions at exterior and interior interfaces in Li-ion battery electrode particles[J]. Computer methods in applied mechanics and engineering, 2016, 312: 428-446.

[31] XU B X, ZHAO Y, STEIN P. Phase field modeling of electrochemically induced fracture in Li-ion battery with large deformation and phase segregation[J]. GAMM mitteilungen, 2016, 39(1): 92-109.

[32] AI W L, WU B, MARTÍNEZ-PAÑEDA E. A coupled phase field formulation for modelling fatigue cracking in lithium-ion battery electrode particles[J]. Journal of power sources, 2022, 544: 231805.

[33] KOERVER R, ZHANG W B, DE B L, et al. Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials - on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries[J]. Energy & environmental science, 2018, 11(8): 2142-2158.

[34] YANG Y, XU R, ZHANG K, et al. Quantification of heterogeneous degradation in Li-ion batteries[J]. Advanced energy materials, 2019, 9(25): 1900674.

[35] MAO Y W, WANG X L, XIA S H, et al. High-voltage charging-induced strain, heterogeneity, and micro-cracks in secondary particles of a nickel-rich layered cathode material[J]. Advanced functional materials, 2019, 29(18): 1900247.

[36] KIM S, WEE J, PETERS K, et al. Multiphysics coupling in lithium-ion batteries with reconstructed porous microstructures[J]. The journal of physical chemistry C, 2018, 122(10): 5280-5290.

[37] CHANG L G, LU Y Y, LEI D, et al. High rate capability composite particles with root-inspired hierarchical channel structure[J]. Journal of power sources, 2021, 494: 229777.

[38] KIM H, KIM M G, JEONG H Y, et al. A new coating method for alleviating surface degradation of $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ Cathode ma-

terial: Nanoscale surface treatment of primary particles[J]. Nano letters, 2015, 15(3): 2111-2119.

[39] CHEN G Y, SONG X Y, RICHARDSON T J. Electron microscopy study of the $LiFePO_4$ to $FePO_4$ phase transition[J]. Electrochemical and solid-state letters, 2006, 9(6): A295.

[40] WANG D Y, WU X D, WANG Z X, et al. Cracking causing cyclic instability of $LiFePO_4$ cathode material[J]. Journal of power sources, 2005, 140(1): 125-128.

[41] XU R, YANG Y, YIN F, et al. Heterogeneous damage in Li-ion batteries: Experimental analysis and theoretical modeling[J]. Journal of the mechanics and physics of solids, 2019, 129: 160-183.

[42] WU L M, XIAO X H, WEN Y H, et al. Three-dimensional finite element study on stress generation in synchrotron X-ray tomography reconstructed nickel-manganese-cobalt based half cell[J]. Journal of power sources, 2016, 336: 8-18.

[43] JONES E M C, SILBERSTEIN M N, WHITE S R, et al. In situ measurements of strains in composite battery electrodes during electrochemical cycling[J]. Experimental mechanics, 2014, 54(6): 971-985.

[44] GU M, WANG Z G, CONNELL J G, et al. Electronic origin for the phase transition from amorphous Li_xSi to Crystalline $Li_{15}Si_4$[J]. ACS nano, 2013, 7(7): 6303-6309.

[45] JIANG Y Z, HU M J, ZHANG D, et al. Transition metal oxides for high performance sodium ion battery anodes[J]. Nano energy, 2014, 5: 60-66.

[46] 马增胜,周益春,刘军,等. 锂离子电池硅负极材料衰退机理的研究进展[J]. 力学进展, 2013, 43(6): 581-599.
MA Zengsheng, ZHOU Yichun, LIU Jun, et al. Research progress in degradation mechanism of silicon anode materials for lithium-ion batteries[J]. Advances in mechanics, 2013, 43(6): 581-599 (in Chinese).

[47] CLOUD J E, WANG Y L, LI X M, et al. Lithium silicide nanocrystals: Synthesis, chemical stability, thermal stability, and carbon encapsulation[J]. Inorganic chemistry, 2014, 53(20): 11289-11297.

[48] LIU X H, ZHONG L, HUANG S, et al. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation[J]. ACS nano, 2012, 6(2): 1522-1531.

[49] WANG J W, HE Y, FAN F F, et al. Two-phase electrochemical lithiation in amorphous silicon[J]. Nano letters, 2013, 13(2): 709-715.

[50] LI Y, LU B, GUO B K, et al. Partial lithiation strategies for suppressing degradation of silicon composite electrodes[J]. Electrochimica acta, 2019, 295: 778-786.

[51] WEN S H, LU B, ZHAO Y F, et al. Feigned death induced by partial delithiation in silicon composite electrodes[J]. Journal of power sources, 2021, 495: 229763.

[52] ZHAO K J, PHARR M, WAN Q, et al. Concurrent reaction and plasticity during initial lithiation of crystalline silicon in lithium-ion batteries[J]. Journal of the electrochemical society, 2012, 159(3): A238.

[53] MCDOWELL M T, RYU I, LEE S W, et al. Studying the kinetics of crystalline silicon nanoparticle lithiation with in situ transmission electron microscopy[J]. Advanced materials, 2012, 24(45): 6034-6041.

[54] RYU I, LEE S W, GAO H J, et al. Microscopic model for fracture of crystalline Si nanopillars during lithiation[J]. Journal of power sources, 2014, 255: 274-282.

[55] ZHAO K J, WANG W L, GREGOIRE J, et al. Lithium-assisted plastic deformation of silicon electrodes in lithium-ion batteries: A first-principles theoretical study[J]. Nano letters, 2011, 11(7): 2962-2967.

[56] GOLMON S, MAUTE K, LEE S H, et al. Stress generation in silicon particles during lithium insertion[J]. Applied physics letters, 2010, 97(3): 033111.

[57] HOVINGTON P, DONTIGNY M, GUERFI A, et al. In situ Scanning electron microscope study and microstructural evolution of nano silicon anode for high energy Li-ion batteries[J]. Journal of power sources, 2014, 248: 457-464.

[58] THIRUMALRAJ B, HAGOS T T, HUANG C J, et al. Nucleation and growth mechanism of lithium metal electroplating[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(46): 18612-18623.

[59] ALI Y, IQBAL N, LEE S. Role of SEI layer growth in fracture probability in lithium-ion battery electrodes[J]. International journal of energy research, 2021, 45(4): 5293-5308.

[60] HARO M, KUMAR P, ZHAO J L, et al. Nano-vault architecture mitigates stress in silicon-based anodes for lithium-ion batteries[J]. Communications materials, 2021, 2(1): 16.

[61] PENG J, LI W W, WU Z Y, et al. Si/C composite embedded nano-Si in 3D porous carbon matrix and enwound by conductive CNTs as anode of lithium-ion batteries[J]. Sustainable materials and technologies, 2022, 32: e00410.

[62] JIA H P, LI X L, SONG J H, et al. Hierarchical porous silicon structures with extraordinary mechanical strength as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Nature communications, 2020, 11(1): 1474.

[63] ZHANG X H, WANG D H, QIU X Y, et al. Stable high-capacity and high-rate silicon-based lithium battery anodes upon two-dimensional covalent encapsulation[J]. Nature communications, 2020, 11(1): 3826.

[64] LEE J H, PAIK U, HACKLEY V A, et al. Effect of poly(acrylic acid) on adhesion strength and electrochemical performance of natural graphite negative electrode for lithium-ion batteries[J]. Journal of power sources, 2006, 161(1): 612-616.

[65] CHEN J C, LIU J Y, QI Y, et al. Unveiling the roles of binder in the mechanical integrity of electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of the electrochemical society, 2013, 160(9): A1502.

[66] VETTER J, NOVÁK P, WAGNER M R, et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries[J]. Journal of power sources, 2005, 147(1/2): 269-281.

[67] LIU H S, FOSTER J M, GULLY A, et al. Three-dimensional investigation of cycling-induced microstructural changes in lithium-ion battery cathodes using focused ion beam/scanning electron microscopy[J]. Journal of power sources, 2016, 306: 300-308.

[68] FOSTER J M, HUANG X, JIANG M, et al. Causes of binder damage in porous battery electrodes and strategies to prevent it[J]. Journal of power sources, 2017, 350: 140-151.

[69] LEE S, PARK J, YANG J, et al. Molecular dynamics simulations of the traction-separation response at the interface between pvdf binder and graphite in the electrode of Li-ion batteries[J]. Journal of the electrochemical society, 2014, 161(9): A1218.

[70] LEE S, YANG J, LU W. Debonding at the interface between active particles and PVDF binder in Li-ion batteries[J]. Extreme mechanics letters, 2016, 6: 37-44.

[71] ZHAO Y, SCHILLINGER D, XU B X. Variational boundary conditions based on the Nitsche method for fitted and unfitted isogeometric discretizations of the mechanically coupled Cahn – Hilliard equation[J]. Journal of computational physics, 2017, 340: 177-199.

[72] IQBAL N, LEE S. mechanical failure analysis of graphite anode particles with PVDF binders in Li-ion batteries[J]. Journal of the electrochemical society, 2018, 165(9): A1961.

[73] 陈琴, 马晨翔, 张旭东, 等. 黏合剂性能对锂离子电池循环性能的影响机理[J]. 探测与控制学报, 2022, 44(4): 93-97.
CHEN Qin, MA Chenxiang, ZHANG Xudong, et al. Effect mechanism of electrode binder on lithium-ion battery cycle performance[J]. Journal of detection & control, 2022, 44(4): 93-97(in Chinese).

[74] GRILLET A M, HUMPLIK T, STIRRUP E K, et al. Conductivity degradation of polyvinylidene fluoride composite binder during cycling: Measurements and simulations for lithium-ion batteries[J]. Journal of the electrochemical society, 2016, 163(9): A1859.

[75] ZHENG H H, YANG R Z, LIU G, et al. Cooperation between active material, polymeric binder and conductive carbon additive in lithium ion battery cathode[J]. The journal of physical chemistry C, 2012, 116(7): 4875-4882.

[76] LEE S, SASTRY A M, PARK J. Study on microstructures of electrodes in lithium-ion batteries using variational multi-scale enrichment[J]. Journal of power sources, 2016, 315: 96-110.

[77] WANG Y K, DANG D Y, LI D W, et al. Effects of polymeric binders on the cracking behavior of silicon composite electrodes during electrochemical cycling[J]. Journal of power sources, 2019, 438: 226938.

[78] BONATTI C, MOHR D. Anisotropic viscoplasticity and fracture of fine grained metallic aluminum foil used in Li-ion batteries[J]. Materials science and engineering A, 2016, 654: 329-343.

[79] GABRYELCZYK A, IVANOV S, BUND A, et al. Corrosion of aluminium current collector in lithium-ion batteries: A review[J]. Journal of energy storage, 2021, 43: 103226.

[80] BRAITHWAITE J W, GONZALES A, NAGASUBRAMANIAN G, et al. Corrosion of lithium-ion battery current collectors[J]. Journal of the electrochemical society, 1999, 146(2): 448.

[81] KIM Y L, SUN Y K, LEE S M. Enhanced electrochemical performance of silicon-based anode material by using current collector with modified surface morphology[J]. Electrochimica acta, 2008, 53(13): 4500-4504.

[82] SA Q N, WANG Y. Ni foam as the current collector for high capacity C-Si composite electrode[J]. Journal of power sources, 2012, 208: 46-51.

[83] LU B, SONG Y C, GUO Z S, et al. Modeling of progressive delamination in a thin film driven by diffusion-induced stresses[J]. International journal of solids and structures, 2013, 50(14/15): 2495-2507.

[84] YOON T, PARK S, MUN J, et al. Failure mechanisms of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ electrode at elevated temperature[J]. Journal of power sources, 2012, 215: 312-316.

[85] SENGUPTA S, MITRA A, DAHIYA P P, et al. Investigation on lithium conversion behavior and degradation mechanisms in Tin based ternary component alloy anodes for lithium ion batteries[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 721: 236-248.

（编辑　黄崇亚　史淑英）